

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

✓ Select All
✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format
Display Selected Free

1. ☐ 6/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006448964

WPI Acc no: 1993-252846/199332

XRAM Acc no: C1993-112483

Mfr. of keratin fine powder for e.g. moisture absorbent - by crudely grinding keratin-contg. substance immersed in carboxylic acid soln. lyophilising, and grinding further

Patent Assignee: TOYO MENKA KAISHA LTD (TOZB)

Inventor: FURUKAWA R

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 5170926	A	19930709	JP 1991338485	A	19911220	199332	B

Priority Applications (no., kind, date): JP 1991338485 A 19911220

Patent Details

Patent Number	Kind	Lang	Pgs	Draw	Filing Notes
JP 5170926	A	JA	8	4	

Alerting Abstract JP A

Keratin fine powder mfr. comprises crudely grinding keratin-contg. substance immersed in carboxylic acid soln. with a homogeniser, lyophilising the ground prod. and grinding the ground prod. in the lyophilised state.

The carboxylic acid soln. is 90% or higher formic acid soln.

USE/ADVANTAGE - Wood and feathers give keratin fine powder effectively. Useful for water moisture permeable waterproof, water moisture absorbing and discharging and water absorbing and discharging materials, feed, fertiliser, cosmetic bases, surfactants friendly to the environment and medical macromolecular materials.

USE/ADVANTAGE - In an example, 1 pt.wt. of wool rags was ground in 12.5 pts.wt. 95 wt.% formic acid aq. soln. with a homogeniser little by little, the ground mixt. was filtered, the filtered cake was washed with water, neutralised with dil. NaOH soln. and dried and the ground prod. with a water of 50% is lyophilised at -195 deg.C to give powder with a particle dia. of mostly up to 200 mesh and ground further to give nearly spherical keratin fine powder

Title Terms /Index Terms/Additional Words: MANUFACTURE; KERATIN; FINE; POWDER; MOIST; ABSORB; GRIND; CONTAIN; SUBSTANCE; IMMERSE; CARBOXYLIC ; ACID; SOLUTION; LYOPHILISE

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
C08J-003/12			Main		"Version 7"
C08H-001/06; C08J-003/11; C08L-089/00			Secondary		"Version 7"

File Segment: CPI

DWPI Class: A11; B05; C04; D21

Manual Codes (CPI/A-N): A03-C01; A11-A04; A12-S09A; B04-B04A4; B04-B04A6; B10-C04E; B12-L02; B12-N10; C04-B04A4; C04-B04A6; C10-C04E; C12-L02; C12-N10; D08-B10; D09-C06

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

✓ Select All
✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected Format
Free

© 2007 Dialog, a Thomson business

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-170926

(43) 公開日 平成5年(1993)7月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12	C F J A	9268-4F		
C 0 8 H 1/06	N V D	8215-4J		
C 0 8 J 3/11		9268-4F		
// C 0 8 L 89:00				

審査請求 未請求 請求項の数6(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-338485	(71) 出願人	000134350 株式会社トーメン 大阪府大阪市中央区瓦町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成3年(1991)12月20日	(72) 発明者	古川 良一 大阪市中央区瓦町1丁目6番7号 株式会 社トーメン内
		(74) 代理人	弁理士 葛田 璋子 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ケラチン微粉末の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 羊毛や羽毛等のケラチン含有物質を容易に効率よく微粉化すること。

【構成】 濃度95%のギ酸水溶液に浸漬させたウールを、ホモジナイザーにより粗粉碎し、粗粉碎物を凍結させ、のち粉碎して微粉末にする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボン酸の溶液に浸漬させたケラチン含有物質を、ホモジナイザーにより粗粉碎し、粗粉碎物を凍結させ、のち凍結状態で粉碎することを特徴とするケラチン微粉末の製造方法。

【請求項2】前記カルボン酸の溶液が、濃度90%以上のギ酸溶液あるいは酢酸溶液であることを特徴とする請求項1に記載のケラチン微粉末の製造方法。

【請求項3】ケラチン含有物質におけるジスルフィド結合を開裂せしめた後、該ケラチン含有物質を凍結させ、のち凍結状態で粉碎することを特徴とするケラチン微粉末の製造方法。

【請求項4】ケラチン含有物質におけるジスルフィド結合を開裂せしめた後、該ケラチン含有物質をアルカリ溶液中で溶解し、溶解液をスプレードライヤーにより微粉末にすることを特徴とするケラチン微粉末の製造方法。

【請求項5】ケラチン含有物質におけるジスルフィド結合を開裂せしめた後、該ケラチン含有物質をアルカリ溶液中で溶解し、溶解液のpHを、酸を加えるなどの適当な方法を用いて酸性側に傾けてケラチン含有物質を沈殿させ、のち沈殿物を粉碎することを特徴とするケラチン微粉末の製造方法。

【請求項6】ケラチン含有物質を有機過酸の溶液に所定時間浸漬することにより、該ケラチン含有物質におけるジスルフィド結合を開裂せしめることを特徴とする請求項3～5のいずれか1項に記載のケラチン微粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、羊毛、羽毛などのケラチン含有物質の微粉化を容易になし得た、ケラチン微粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】従来より、羊毛、羽毛などの動物の体毛や爪などにケラチンと呼ばれるタンパク質が多く含まれていることが広く知られていた。

【0003】そして、最近になり、このケラチンが飼料や肥料、化粧品基材、生態系に適した界面活性剤、医用高分子素材などとして利用できることが報告されだした。

【0004】そのため、羊などの獣類や鳥類の体毛を集め、これよりケラチンを抽出しようとする研究が行なわれてきている。また、例えば毛織物製造業者によって今まで大量に焼却処分されてきた廃棄羊毛を、ケラチンの原料として有効的に再利用しようとする試みもなされてきている。

【0005】しかしながら、ケラチンは、天然の架橋構造（静電気、水素、疎水結合およびジスルフィド結合）を備えている難溶性の高分子物質であるため、ケラチン

の抽出は非常に困難なものであった。

【0006】また、例えば衝撃式粉碎機や剪断式粉碎機などの機械的操作によりケラチン含有物質を粉碎し、これにより微粉末状のケラチンを得ようとする方法も試みられたが、羊毛や羽毛などのような、比重が低く互いに絡み合う性質を持つ弾性体は、上記したような装置には馴染み難く、上記機械的操作により粉碎可能な範囲は粗粉碎（十数mm～数cm）までであり、ケラチン微粉末を得るまでには至らなかった。なお、上記機械的操作にける時間を長くしてさらなる微粉化を行なおうとしても、それほど微粉化は進まない、ということもさることながら、粉碎中に発生する熱にケラチンが長時間さらされ、これによりケラチンが変性してしまうという問題があった。

【0007】

【課題を解決するための手段と作用】ケラチンの微粉末を得るため、本発明は次のような手段を講じた。すなわち、第1の製造方法は、カルボン酸の溶液に浸漬させたケラチン含有物質を、ホモジナイザーにより粗粉碎し、粗粉碎物を凍結させ、のち粉碎して微粉末にすることを特徴とする方法である。

【0008】第2の製造方法は、ケラチン含有物質におけるジスルフィド結合を開裂せしめた後、該ケラチン含有物質を凍結させ、のち凍結状態で粉碎することを特徴とする方法である。

【0009】第3の製造方法は、ケラチン含有物質におけるジスルフィド結合を開裂せしめた後、該ケラチン含有物質をアルカリ溶液中で溶解し、溶解液をスプレードライヤーにより微粉末にすることを特徴とする方法である。

【0010】第4の製造方法は、ケラチン含有物質におけるジスルフィド結合を開裂せしめた後、該ケラチン含有物質をアルカリ溶液中で溶解し、溶解液のpHを、酸を加えるなどの適当な方法を用いて酸性側に傾けてケラチン含有物質を沈殿させ、のち沈殿物を粉碎することを特徴とする方法である。

【0011】ここでいう「ケラチン含有物質」とは、ケラチンを主成分として構成されている天然物質を意味し、その具体例としては、羊毛、羽毛、毛髪、ミンク毛、カシミア毛、馬毛、角、爪などが挙げられる。

【0012】これらケラチン含有物質は、精練後のものを使用してもよいし、繊維加工後のクズを使用してもよいし、両者の混合物を使用してもよい。

【0013】また、ケラチン含有物質は、乾燥したもので、湿潤しているものでもどちらでも使用し得るが、湿潤しているものを使用すれば、後工程で使用するカルボン酸あるいは有機過酸の溶液の濃度が低下するので、どちらかといえば乾燥したものを使用の方が好ましい。

【0014】本発明で使用し得るカルボン酸の溶液とし

では、干酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸などを、水あるいは適当な有機溶媒に溶かしたものが挙げられ、その濃度は、特に限定はないが、90%以上が好ましく、95%以上であることがさらに好ましい。

【0015】ケラチン含有物質とカルボン酸の溶液との配合比は、特に限定はないが、ケラチン含有物質1重量部に対し、カルボン酸の溶液が10~15重量部であることが好ましい。

【0016】本発明で使用する「ホモジナイザー」とは、強烈な攪拌または剪断のもとに、対象物を粉碎して液中に均一に分散させるために用いる装置であり、従来公知のホモジナイザーを使用することができる。その具体例としては、ヒスコトロンNS-20型、ヒスコトロンNS-20G型、ヒスコトロンNS-20MG型、ヒスコトロンNS-30U型（いずれも（株）日音医理科器械製作所製）などが挙げられる。また、その他、特開昭48-36764号、特開昭53-62266号、特開昭59-69160号公報に開示されているようなホモジナイザーを用いることもできる。

【0017】ホモジナイザー、及びホモジナイザーによる粉碎のメカニズムを、図1に基づいて簡単に説明する。内装されたモータ（図示せず）から延びる出力軸10の先端部分12（ジェネレータ12）は、モータの駆動に伴って高速回転する回転内刃14と、該回転内刃14の外周を覆うように配置されてなる固定外刃16との2重構造となっている。

【0018】溶液中にて内刃14が高速回転すると、ジェネレータ12内の溶液は遠心力により外刃16に設けられた小窓18から放射状に激しく噴出する。同時に、ジェネレータ12の中に下から溶液が入り込み、これによって、容器全体に溶液の強力な対流20が起こる。被粉碎物であるケラチン含有物質は、この対流20に追従して流れ、流動中において内刃14あるいは外刃16により細かく切断され、粗粉碎されることになる。

【0019】ところで、ケラチン含有物質、例えば羊毛繊維は、図5に示すように、一般的に鱗片状のクチクル細胞（Cu）が紡錘状のコルテックス細胞（Cx）を取り巻いてできた多細胞体である。また、前記コルテックス細胞（Cx）は、繊維状をなす多数のマクロフィブリル（Macro-F）の集合体であり、1つのマクロフィブリル（Macro-F）と他の隣合うマクロフィブリル（Macro-F）とは、接着剤の役割をなす細胞膜錯合体（CMC）により接合状態を保っている。また、前記クチクル細胞（Cu）とコルテックス細胞（Cx）との間においても、前記細胞膜錯合体（CMC）が存在する。また、前記マクロフィブリル（Macro-F）はマイクロフィブリル（Micro-F）とマトリックス（Mx）の集合体で、マイクロフィブリル（Micro-F）を構成している最小集合単位はプロトフィブリル（Proto-F）である。このプロトフィブリル（Proto-F）は、 α -ヘリックス（ α -

II）が多数配列してなる α -ヘリックス構造を約50%含有する3本または2本のポリペプチド鎖がコイルドコイル状に集合して出来上がった結晶領域の基本構造体である。マイクロフィブリル（Micro-F）間に充填されている非晶質のマトリックスは、規則構造をもたないが、ジスルフィド結合（S-S結合）により高度に架橋された非晶領域を形成している。

【0020】そこで、ケラチン含有物質をカルボン酸溶液中に浸漬させることにより、前記細胞膜錯合体（CMC）が溶け、コルテックス細胞（Cx）間が広がる。このような状態にあるケラチン含有物質をホモジナイザーにより個々のマクロフィブリル（Macro-F）、あるいはこれら数個が集まったコルテックス細胞（Cx）にまで分離させることができ、ケラチン含有物質の粗粉碎物となる。なお、クチクル細胞（Cu）におけるエンドクチクル（図示せず）、コルテックス細胞（Cx）における細胞核残渣（Sr）、細胞膜錯合体（CMC）における一種の可溶性タンパク（図示せず）等は非ケラチンであり、本発明においては対象外の物質である。しかし、これら非ケラチンのみを別に分離することは極めて困難であり、最終的に得られるケラチン微粉末の中に不純物として混入することになるが、これはいたしかたない。

【0021】ホモジナイザーによって粗粉碎されたケラチン含有物質の粗粉碎物は、ペースト状をなしている。この状態で次の工程、つまり凍結粉碎の工程に移っても構わないが、工程前に、粗粉碎物に含まれるカルボン酸を水で洗い流すか、あるいは希アルカリにより中和しておくことが望ましい。また、凍結粉碎を行なう直前の粗粉碎物の含水率は、30~150%であることが好ましく、これに満たない場合や、これを超えるような場合には、注水あるいは加湿、または脱水あるいは乾燥などの手段を適宜講じればよい。

【0022】上記粗粉碎物を凍結させ、のち粉碎する方法としては、特に限定はなく、前記粗粉碎物を液体窒素、液体水素、液体ヘリウムなどの冷媒に所定時間浸漬しておき、のち凍結した粗粉碎物を取り出して従来公知の衝撃式粉碎机、圧縮式粉碎机、摩擦式粉碎机あるいは遊星型粉碎机などの粉碎机を使用して粉碎する方法が挙げられる。また、肉類、野菜、スープ、コーヒー、果汁等の食品を粉末乾燥品に加工する目的で使用されているような、上記凍結・粉碎を流れ作業的に行なう従来公知の装置を使用する方法がまず一つ挙げられる。その装置の具体例としては、液体窒素を冷媒とするリンレックスミルLX-O型、リンレックスミルLX-1型、リンレックスミルLX-2型、リンレックスミルLX-3型（いずれも大阪瓦斯（株）製）などである。また、特開平2-253860号公報に開示されている凍結粉碎連続装置を使用することもできる。

【0023】以上説明したように、ホモジナイザーによるケラチン含有物質を粗粉碎する工程、及び粗粉碎物を

5

凍結粉碎する工程により、ケラチン含有物質をケラチン微粉末とすることができる。得られた微粉末は、ジスルフィド結合（S-S結合）が保持されてなる針状を呈している。羊毛や羽毛などのケラチン含有物質は、カルボン酸溶液中にてある程度の粗粉碎化がなされ、この状態で次の粉碎工程、つまり凍結粉碎の工程に入るので、嵩高のままで衝撃式粉碎機などにより粉碎するよりも遥かに効率よく確実に、しかも簡便にケラチン微粉末を製造することができる。

【0024】さらに、凍結粉碎工程では、ある程度微粉化されたものを粉碎することになるので、粉碎時において発生する熱を極力抑えることもでき、また粉碎時における粗粉碎物は、冷凍状態にあるので、熱による変性を完全に免れることになる。

【0025】第2～4の製造方法において、ジスルフィド結合を開裂せしめる手段としては特に限定はないが、有機過酸の溶液、メルカプトエタノールまたはチオグリコール酸などのチオール化合物あるいはトリブチルホスフィンまたはトリフェニルホスフィンなどの3級ホスフィン等の溶液に浸漬させる方法が挙げられる。なかでも、有機過酸を用いる方が入手が容易である、取扱いが容易である、安価であるなどの点により好ましい。

【0026】ケラチン含有物質を有機過酸の溶液に所定時間浸漬させると、前記ケラチン含有物質におけるジスルフィド結合（S-S結合）が開裂してチオール基（-SH基）が生成し、該ケラチン含有物質は可溶化する。三次元網目構造を形成しているジスルフィド結合を開裂させることは、ケラチン含有物質をより細かく微粉化するための一助となるわけである。

【0027】有機過酸としては、過ギ酸、過酢酸が挙げられるが、これによって限定されるものではない。有機過酸溶液の調整方法に関しても特に限定はないが、過ギ酸および過酢酸を例にとると、濃度90～100%のギ酸溶液あるいは酢酸溶液と、濃度30%～50%の過酸化水素溶液とを、9:1～5:5の容量比で、好ましくは8:2～5:5の容量比で、さらに好ましくは7:3～5:5の容量比で混合し、のち1時間～2時間放置して調整することが好ましい。

【0028】ケラチン含有物質と有機過酸の溶液との混合比は、特に限定はないが、ケラチン含有物質1重量部に対して、有機過酸の溶液が20～40重量部であることが好ましい。

【0029】ケラチン含有物質を前記有機過酸の溶液に浸漬させる時間としては、有機過酸におけるギ酸（あるいは酢酸）と過酸化水素との配合比率や処理温度によっても異なるので一概にはいえないが、通常4～24時間である。

【0030】なお、ケラチン含有物質を有機過酸の溶液に浸漬させる前に、該ケラチン含有物質を長さ2～10mm程度に粗粉碎しておくことが、後工程でのケラチン

6

含有物質の取扱いが容易となるので望ましい。粗粉碎する手段としては、従来公知の衝撃式粉碎機、圧縮式粉碎機、摩擦式粉碎機あるいは遊星型粉碎機などの粉碎機を使用し得るが、とりわけ、粉碎をナイフ、カッターまたは他の切断手段、裂断手段により行なうタイプの剪断式粉碎機を用いることが、粉碎し易さの点で好ましい。このような装置としては、書類や文書を細断するために用いられているような従来公知のシュレッダー（例えば特開昭59-199055号、特開昭60-5238号、特開平1-63057号、特公平1-59016号公報に開示されているような装置）を使用することもできる。

【0031】有機過酸の溶液に所定時間浸漬させたケラチン含有物質を、その後冷凍し、粉碎するわけであるが（第2の製造方法）、この凍結・粉碎に関しては、第1の製造方法のところで説明したのでここでは省略する。

【0032】前記凍結・粉碎の工程に入る前に、結晶領域の基本構造体における多数の α -ヘリックス（ α -H、図5参照）の配列をランダムにするために、熱処理を行なっても構わない。 α -ヘリックス（ α -H）の配列をランダムにすれば、結晶領域における基本構造を崩壊させることができ、より一層効果的にケラチンを微細化することができる。熱処理を行なう場合にあっては、130℃以下で行なうことが好ましい。130℃を超えるような温度にケラチン含有物質をさらすと、ケラチンが変性してしまうおそれがあるからである。

【0033】上記熱処理法としては、①芒硝（硫酸ナトリウム）等の中性塩の飽和水溶液（100℃）に0.5～1時間浸漬させておく方法、②130℃で10分間乾燥させる方法、などがあるが、これによって限定されるものではない。

【0034】第2の製造方法によって得られたケラチンの微粉末は、第1の方法によって得られた粉末と形状が異なり、無定形をなしている。つまり、針状のような規則性は見られない形状を呈している。

【0035】第3、及び第4の製造方法において用いるアルカリ溶液、つまりジスルフィド結合が開裂されてなるケラチン含有物質を溶解させるアルカリ溶液としては、アンモニア水、炭酸ナトリウム溶液など、特に限定はないが、pH10以上の溶液であることが溶かし易さという点で好ましい。また、この時の溶比に関しても特に限定はないが、ケラチン含有物質1重量部に対して、アルカリ溶液30～60重量部用いることが好ましい。30重量部未満であれば溶解に時間がかかり、60重量部を超えると最終的に得られる微粉末に多量の不純物が含まれることになる。

【0036】前記ケラチン含有物質の溶解液をスプレードライヤーにより噴霧して微粉末にする方法（第3の製造方法）において、用いるスプレードライヤーとしては、従来公知の装置を使用することができる。すなわ

ち、ケラチンを含む液状原料を熱風中に噴霧分散させ、噴霧液滴が熱風中を重力沈降する間にこれを乾燥させて一挙にケラチン微粒状乾燥品を製造することのできるような装置であればどのようなものであっても構わない。また、特開平3-106401号、特開平3-123601号公報に開示されているスプレードライヤーを使用しても構わない。スプレードライヤーによれば、ケラチン含有物質が熱風にさらされることになるが、5〜30秒という短時間であるため、熱変性を受けにくい。

【0037】前記ケラチン含有物質の溶解液のpHを酸性側に傾け、これによりケラチン含有物質を沈殿させる方法（第4の製造方法）において、溶解液のpHを酸性側に傾ける方法としては、例えば前記溶解液に酸を添加する方法が挙げられるが、その他の方法を探っても構わない。この際に使用する酸としては、塩酸、酢酸など、特に限定はない。

【0038】溶解液のpHを酸性側に傾けると、具体的に言えばpH11のアルカリ溶液中にて、ジスルフィド結合開裂ケラチン含有物質を溶解したのち、塩酸を適量加えて溶解液のpHを9程度にすると、今まで溶解していたケラチン含有物質が沈殿し始める。この沈殿物を乾燥し、乾燥物を従来公知の粉碎機により粉碎すれば、ケラチン微粉末が得られる。なお、前記乾燥物は、ケラチン含有物質ではあるが、羊毛のような弾性に富んだ性質は薄れて固化した状態となっているため、粉碎機による粉砕が容易である。

【0039】なお、第1〜4の製造方法において得られたケラチン微粉末をさらに細かくしたい場合には、従来から用いられている粉碎機を、ケラチンが熱変性しない程度に使用してさらなる粉砕を行えばよい。前記粉碎機としては、遊星型粉碎機を用いて粉砕することが、熱の発生が少ない、取扱い易い、低コストである、回収率がよい、などの点で好ましい。

【0040】遊星型粉碎機による粉砕メカニズムを簡単に説明する。この粉碎機には、自転する台板部と、この台板部の上に設置され公転する容器取付け部とが備えられており、両者は、ちょうど遊園地のコーヒークップのような運動を繰り返すものである。

【0041】前記容器取付け部に粉砕容器を取付け、そしてこの粉砕容器の中に、例えばメノウ、ジルコニア、タングステンカーバイド等からなる硬質のボールを複数個充填するとともに、被粉砕物を投入する。

【0042】粉碎機を駆動させると、充填したボールは粉砕容器の内壁で一種のサージング運動（波打ち運動）を行ない、これにより被粉砕物は、粉砕容器の内壁に押し付けられるとともに、前記ボールによる衝撃を受けて微細化されることになる。粉碎時間は、被粉砕物の量、ボールの種類、回転速度によって変わるので一概に言えないが、5〜40分程度が適当である。

【0043】前記遊星型粉碎機としては、現在市販され

ている公知のものを使用することができ、例えば、puluerisette 7 (FRITTSCH (株) 製) が挙げられるが、これに限るものではない。また、上記粉碎機に類するような、特開昭63-278563号、特公平1-44090号、特公平2-32021号公報に開示された粉碎機を用いることもできる。

【0044】得られたケラチンの微粉末を、例えば透湿防水素材の製造、吸放湿性あるいは吸放水性素材の製造に用いるほか、タンパク源としての飼料や肥料、化粧品基材、生態系に適した界面活性剤、医用高分子素材などとして利用することができる。

【0045】

【発明の効果】本発明により、羊毛や羽毛等のケラチン含有物質からケラチンの微粉末を効率よく容易に製造することができる。

【0046】

【実施例】次に、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0047】実施例1 [針状ケラチン微粉末の製造]
(第1の製造方法)

(ケラチン含有物質の粗粉砕) ケラチン含有物質として羊毛織物起毛加工後のくずウール1重量部用意するとともに、12.5重量部の干酸水溶液（濃度95%）をビーカー内で作製した。ビーカーに前記くずウールを少量投入し、ホモジナイザー（商品名：ヒスコトロンNS-20型、(株)日音医理科器械製作所製）を用いてくずウールの粗粉砕を行なった。そのときの条件は、粉碎時間5秒、回転数12,000〜17,000rpmであった。

【0048】さらに、用意した残りのくずウールの中からまた少量のくずウールを取出し、同じビーカーの中に投入して前記ホモジナイザーにより粗粉砕を行なった。そして、用意したくずウールが無くなるまでくずウールの投入、ホモジナイザーによる粗粉砕を繰り返した。

【0049】なお、本実施例で使用したくずウールを初めとするケラチン含有物質は、一般的に比重が低く嵩が高いため、ビーカーに少量ずつ投入しなければならなかったが、容器の容量が十分に大きい場合や、投入するケラチン含有物質の量が少ない場合には、最初から全量を投入しておいても構わない。

【0050】ビーカー中の溶液を、遠心濾過機（200メッシュ（75μm）の濾布付き）により濾過し、残渣物を水洗した。のち、前記残渣物を希水酸化ナトリウム溶液を用いて残存するカルボン酸を中和した。その後、前記残渣物を脱水乾燥させた。これにより、くずウールの粗粉砕物が得られた。得られた粗粉砕物の電子顕微鏡写真を図2に示す。この時の粗粉砕物における含水率は50%であった。

【0051】（粗粉砕物の凍結粉砕）得られた粗粉砕物

を、凍結粉碎装置（商品名；リンレックスミルLX-0型、大阪瓦斯（株）製）によりさらに細かく粉碎した。そのときの条件は下記の通りであった。

【0052】冷凍温度；-196℃（冷媒；液体窒素）

粉碎温度；-100℃

ローター周速；96m/sec

スリット開度；1/2~1

これにより、ケラチン含有物質からおおよそ90%の回収率でケラチンの微粉末が得られた。得られたケラチン微粉末の電子顕微鏡写真を図3に示す。図に示されるように、前記ケラチン微粉末は針状を呈していた。また得られた微粉末のうち、88~98%が、200メッシュの網目を通過した。

【0053】（ケラチン微粉末のさらなる微細化）上記ケラチン微粉末を、遊星型微粒粉碎机（商品名；puluerisette 7、FRITSCH（株））を用いてさらに細かく粉碎した。その時の条件は下記の通りであった。

【0054】粉碎容器、及びボール；メノー製

粉碎時間；30分

これにより、ケラチンの微細粉末が得られた。得られたケラチン微細粉末の電子顕微鏡写真を図4に示す。図に示されるように、前記ケラチン微細粉末は、球形に近い形状を呈していた。

【0055】なお、粗粉碎時に用いたギ酸溶液を酢酸溶液（濃度95%）に代えても、同じような結果が得られた。

【0056】実施例2〔無定形ケラチン微粉末の製造〕
（第2の製造方法）

精練後のウールを、剪断式粉碎机（ターボ工業（株）製のターボカッター C-300型）を用いて長さ2~10mmに粗粉碎した。そのときの条件は、下記の通りであった。

【0057】刃先間隙；0.3mm

回転数；1,000rpm

スクリーン孔の直径；5mm

粗粉碎物（ウール）におけるジスルフィド結合（S-S結合）を切断する目的で、前記粗粉碎物を過酢酸溶液（氷酢酸：30%過酸化水素=7：3（容量比））に浸漬させ、攪拌した（ウール：過酢酸溶液=1重量部：20重量部、処理温度50℃）。

【0058】1時間後、前記溶液を濾過し、残渣物をアンモニア溶液、及び水酸化ナトリウム溶液で中和した。

【0059】その後、芒硝などの中性塩の飽和水溶液（温度100℃）中にて0.5~1時間熱処理を行ない、のち遠心分離機によって粗粉碎物のみを取り出した。

【0060】取り出した粗粉碎物を、実施例1で使用した凍結粉碎装置により粉碎し、ケラチン微粉末を得た。得られたケラチン微粉末は、実施例1で得られたものと

異なり、それぞれ無定形なものであった。

【0061】その後、同じく実施例1で使用した遊星型微粒粉碎机によりさらに細かく粉碎し、ケラチンの微細粉末を得た。

【0062】このようにして得られたケラチン微粉末、あるいは微細粉末について、吸湿試験および吸水試験を行なったところ、高吸湿性、高吸水性を有していることが分かった。また、pH10~11のアルカリ溶液によく溶け、高膨潤性を示すことが分かった。

10 【0063】実施例3〔無定形ケラチン微粉末の製造〕
（第2の製造方法の他の実施例）

精練後のウールを過酢酸溶液（氷酢酸：30%過酸化水素=7：3（容量比））に浸漬させ、攪拌した（ウール：過酢酸溶液=1重量部：20重量部、処理温度50℃）。

【0064】1時間後、前記溶液を濾過し、残渣物（ウール）をアンモニア溶液、及び水酸化ナトリウム溶液で中和した。

20 【0065】この中からウール1重量部を取り出して、水30重量部中に浸し、この状態で、実施例1と同じホモジナイザーを用いて粗粉碎を行なった。

【0066】前記粗粉碎物を含む液状物を遠心分離機にかけ、粗粉碎物のみを取り出し、これを実施例1と同様にして凍結・粉碎した。これにより、平均粒径20μmのケラチンの無定形微粉末を得ることができた。

【0067】その後、同じく実施例1で使用した遊星型微粒粉碎机によりさらに細かく粉碎し、ケラチンの微細粉末を得た。

30 【0068】実施例4〔無定形ケラチン微粉末の製造〕
（第3の製造方法）

精練後のウールを過酢酸溶液（氷酢酸：30%過酸化水素=7：3（容量比））に浸漬させ、攪拌した（ウール：過酢酸溶液=1重量部：20重量部、処理温度50℃）。

【0069】1時間後、前記溶液を濾過し、残渣物（ウール）をアンモニア溶液、及び水酸化ナトリウム溶液で中和した。

40 【0070】この中からウール1重量部を取り出して、これを、炭酸ナトリウムを用いて調整したpH11のアルカリ溶液50重量部（50℃）中に投入した。投入後1時間かき混ぜて前記ウールをこの溶液に溶解させた。前記ウールは約80%溶解した。この液に酢酸等の酸性溶液を少しずつ加えて中和した。このようにしてウールの溶解液を得た。

【0071】前記溶解液を、スプレードライ装置（東京理化（株）製）を用いて、噴霧乾燥した。これにより、粒径10~30μmの無定形ケラチン微粉末が得られた。

50 【0072】なお、得られた微粉末はpH4以下で水溶性を示すが、水不溶性ケラチン微粉末は、ベンゼン等の

無極性溶媒中で塩化シアヌル等の適当な架橋剤を用いて架橋させれば得られる。

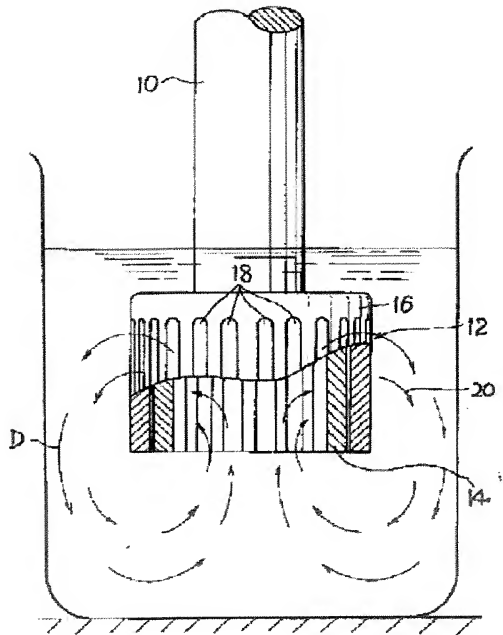
【0073】実施例5【無定形ケラチン微粉末の製造】
(第4の製造方法)

実施例4で得られたウールの溶解液に塩酸を加えて、前記溶解液のpHを酸性側に傾けた。塩酸の添加に伴い、ケラチン含有物質が沈殿し始めた。この沈殿物は、ある程度の塊を呈していた。前記沈殿物を取り出して乾燥させ、のちこれを実施例1で使用した遊星型微粒粉砕機にかけて微粉末とした。これにより、粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の

無定形ケラチン微粉末が得られた。

【図面の簡単な説明】
【図1】ホモジナイザーによる粉砕のメカニズムを説明するための一部を断面した正面図である。

【図1】



【図3】



【図2】実施例1で得られた粗粉砕物の電子顕微鏡写真の図である。

【図3】実施例1で得られたケラチン微粉末の電子顕微鏡写真の図である。

【図4】実施例1で得られたケラチン微細粉末の電子顕微鏡写真の図である。

【図5】羊毛繊維の形態組織図である。

【符号の説明】

10……出力軸

12……ジェネレータ

14……回転内刃

16……固定外刃

18……小窓

20……対流

【図2】



【図4】



【図5】

